Ueber

Endiminotriazole.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Gustav Mehrtens

aus Bremerhaven.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 20. September 1904.

Erlangen 1905.

Druck der Univ.-Buchdruckerei von E. Th. Jacob in Erlangen.

83

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der Universität Erlangen.

Referent: Herr Prof. Dr. Fischer.
Dekan: Herr Prof. Dr. Geiger.

Meinen Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

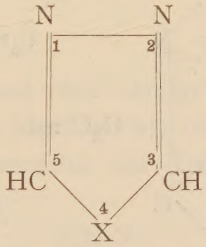
gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

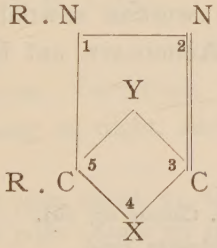
https://archive.org/details/IA41549821_0152

Theoretischer Teil.

M. Busch hat, anschliessend an seine Untersuchungen über Körper der Thiobiazolreihe[1]) in Gemeinschaft mit W. Kamphausen, A. Spitta, E. Blume und S. Schneider auf synthetischem Wege eine neue Reihe heterobicyklischer Verbindungen dargestellt, welche von einem fünfgliedrigen Ringsystem der Formel:



abgeleitet werden können, in dem x durch O, S oder NH vertreten ist, während die Kohlenstoffatome in 3 und 5 Stellung gleichzeitig durch ein Brückenglied y verbunden sind.

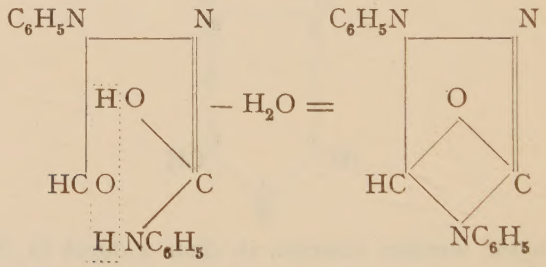


1) Journal für prakt. Chemie 67, 201.

Zur Benennung dieser Ringsysteme gibt M. Busch dem leichtbeweglichen »Brückenatom« resp. dem »Brückenatomkomplex« die Vorsilbe »Endo«.

Systeme mit »Brückensauerstoff« waren bereits seit längerer Zeit aufgefunden worden, jedoch nicht als solche erkannt.

M. Busch gelang es, das von Marckwald dargestellte »Diphenylimidobiazolon«[1]) durch direkte Synthese aus β-Diphenylsemikarbazid und Ameisensäure aufzubauen[2]), und somit die Konstitution dieses Körpers als Triazolabkömmling sicher zu stellen. Das aus den Komponenten zunächst gebildete Formyldiphenylsemikarbazid verdichtet sich bei Schmelztemperatur durch intramolekulare Wasserabspaltung zum Endoxytriazol:

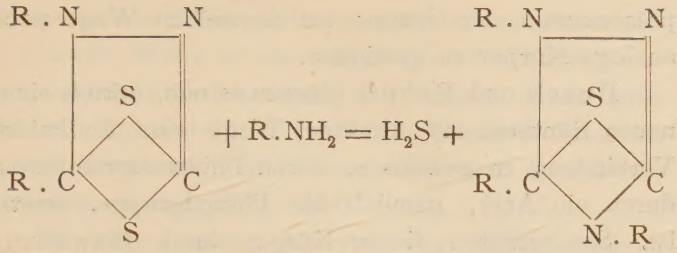


Weitere Endoxytriazole nach dieser Methode sind in neuester Zeit auch von H. Fehn[3]) dargestellt worden.

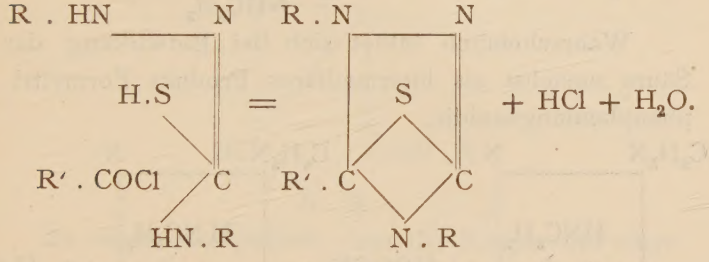
Endothiotriazole wurden sowohl durch Einwirkung von primären Aminbasen auf Endothio-Thiobiazoline,[4])

---

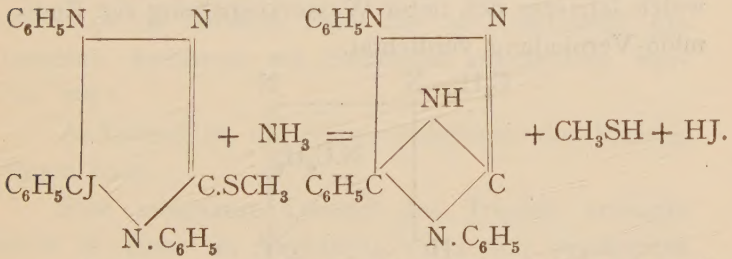
1) Bericht 25, 3113.
2) Journal für prakt. Chemie 67, 263.
3) Inaug. Dissert. Erlangen 1904.
4) Journal für prakt. Chemie 67, 219.



als auch auf dem Wege direkter Synthese aus 1-4-Dialkylthiosemikarbaziden und Säurechloriden gewonnen: [1])



Ein Triazol mit der Imidgruppe als »Brückenglied« wurde von M. Busch [2]) durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Triphenyljodtriazolthiomethan gewonnen:



Nach neueren Versuchen von M. Busch und H. Fehn [3]) gelang es nicht, ausser diesem einen Re-

---

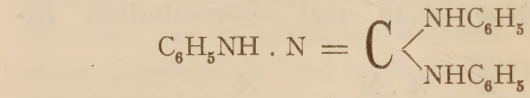
1) Journal für prakt. Chemie 67, 207.

2) Journal für prakt. Chemie 67, 212, 232.

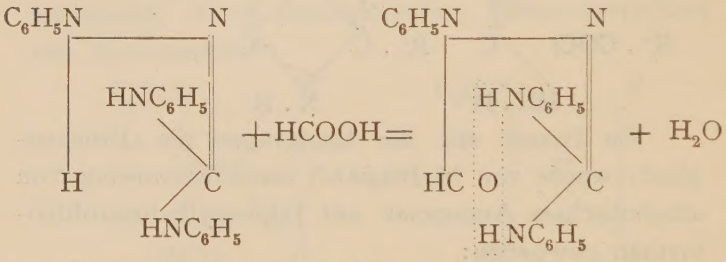
3) Inaug. Dissert. Erlangen 1904 von H. Fehn.

präsentanten der Gruppe auf demselben Wege noch analoge Körper zu gewinnen.

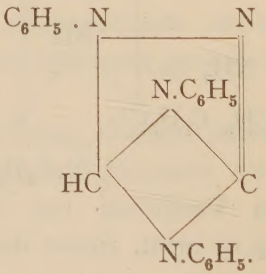
Busch und Fehn[1]) glückte es nun, mittels einer neuen Synthese auf direktem Wege eine Endimido-Verbindung zu gewinnen, deren Imidwasserstoffatom durch ein Aryl, nämlich die Phenylgruppe, ersetzt ist. Sie erzielten diesen Körper durch Einwirkung von Ameisensäure auf Triphenylaminoguanidin.



Wahrscheinlich bildet sich bei Einwirkung der Säure zunächst als intermediäres Produkt Formyltriphenylaminoguanidin,



welch letzteres sich unter Wasserabspaltung zur Endimido-Verbindung verdichtet.

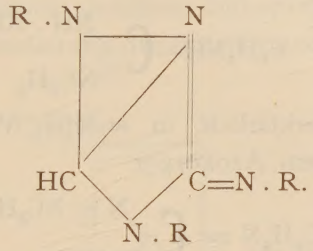


Es war nun für die Sicherstellung der Konstitution dieses, als Endanilo 1-4-Diphenyldihydrotriazol

1) Inaug. Dissert. von H. Fehn, Erlangen 1904.

zu bezeichnenden Körpers sehr interessant zu erforschen, in welcher Weise er den »Endoxy« — »Endothio« — und »Endimido«-Triazolen in seinen Reaktionen gleicht, und ob durch Einführung anderer Radikale in den Kern eine Veränderung in seinem chemischen Verhalten herbeigeführt wird.

Es wäre ausser der von uns angenommenen »Endoform« für dieses Triazol auch noch folgende Struktur denkbar:



Es zeigte sich jedoch, dass der Körper bei einer Temperatur von 200° im Einschlussrohr von konzentrirter Salzsäure nicht angegriffen wurde.

Es geht schon aus diesem Verhalten hervor, dass die Konfiguration des Endotriazols vorliegen muss, da im anderen Falle der an Kohlenstoff gebundene Anilinrest mit Sicherheit abgespalten worden wäre.

Auffallend ist die Schwerlöslichkeit des Nitrates dieser Base.

Eine essigsaure Lösung des Triazols erzeugte noch in einer im Verhältnis 1 : 40000 verdünnten Lösung von Salpetersäure einen geringen Niederschlag von Nitrat in feinen Nädelchen.

Inzwischen ist auch bereits das Endanilo 1-4-diphenyldihydrotriazol von M. Busch unter dem Namen »Nitron« als quantitatives Reagens auf Salpetersäure in die Praxis eingeführt worden.

Durch Einwirkung von alkoholischem Kali wurde, namentlich beim Erwärmen, das Molekül des Endanilo 1-4-diphenyldihydrotriazols unter Rückbildung von Triphenylaminoguanidin gespalten.

Denkt man sich die Konstitution dieses Guanidins im Sinne folgender beiden tautomeren Formeln,

1) $C_6H_5NH-C\begin{cases}=N\,.\,NHC_6H_5\\ -NHC_6H_5\end{cases}$

2) $C_6H_5NH-C\begin{cases}-NH\,.\,NHC_6H_5\\ =NC_6H_5\end{cases}$

so ist leicht erklärlich, in welcher Weise sich das Guanidin zu dem Azokörper

$$C_6H_5N=C\begin{cases}=N=NC_6H_5\\ -NHC_6H_5\end{cases}$$

unter Einfluss des Alkalis oxydierte.

Dieser Azokörper wurde bereits von Marckwald und Wolff[1]) durch Kochen einer alkoholischen Lösung von Diphenylanilguanidin mit Quecksilberoxyd gewonnen.

Um darüber Aufschluss zu erhalten, ob das Endanilotriazol dieselbe Additionsfähigkeit Jodmethyl gegenüber besitzt wie die Endothiotriazole[2]), oder ob es in dieser Beziehung dem Verhalten der Endoxytriazole folgt[3]) liess ich Jodmethyl auf das Endanilo 1-4-diphenyldihydrotriazol einwirken.

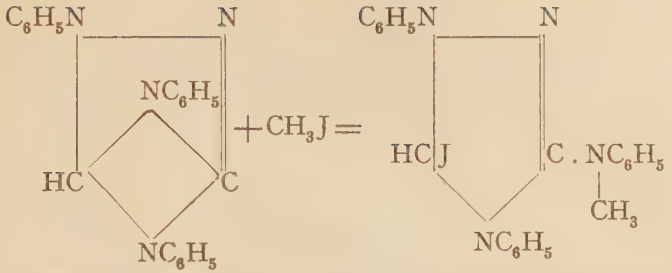
Es bildete sich leicht und glatt das Jodmethylat.

---

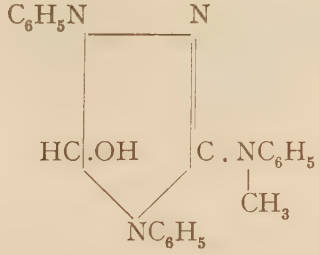
1) Ber. 25, 3118.

2) Journal für prakt. Chemie 67, 207.

3) Inaug. Dissert. von H. Fehn, Erlangen 1904.



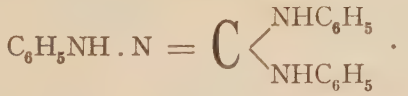
Die nacheinander mit Natronlauge, Natriumaethylat und frisch gefälltem Silberoxyd angestellten Versuche zur Isolierung der zugehörigen Base in reinem Zustande



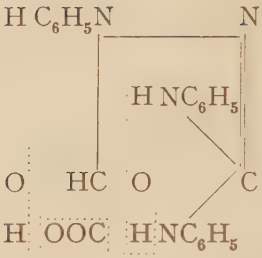
hatten leider keinen Erfolg.

Jedoch gelang mir, wie weiter unten gezeigt werden soll, die Darstellung der Base des Endanilotriphenyltriazoljodmethylats.

Um auf einem anderen Wege zum Endanilodiphenyltriazol zu gelangen, stellte ich das Oxalat des Triphenylaminoguanidins dar.

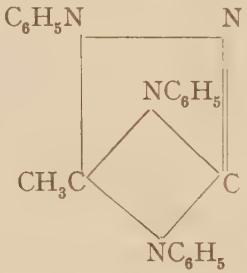


Ich hoffte nämlich, durch Abspaltung von Wasser eine Triazolcarbonsäure, resp. unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlendioxyd das Endanilotriazol selbst zu gewinnen.

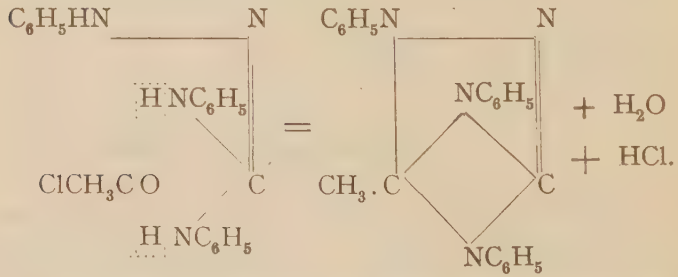


Das beim Erhitzen des Oxalates über seinen Schmelzpunkt erzielte Produkt erwies sich jedoch als Triphenylaminoguanidin.

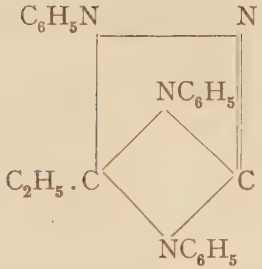
Durch Einwirkung von Eisessig auf Triphenylaminoguanidin gedachte ich zum Endanilo 1-4-diphenyl-5-methyldihydrotriazol zu gelangen.



Es zeigte sich jedoch, dass erst bei Anwendung des Säurechlorids die Versuche von Erfolg begleitet waren.

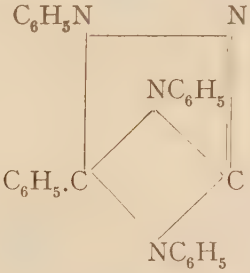


Ganz analog lieferte Triphenylaminoguanidin und Propionylchlorid das nächste Homologe dieser Reihe.



Das Endanilo 1-4-diphenyl-5-Aethyldihydrotriazol schliesst sich dem vorhergehenden Methylprodukte in Aussehen und Verhalten eng an.

Zur Einführung eines Aryls in den Triazolkomplex liess ich Benzoylchlorid auf das Guanidin einwirken und gelangte so ohne Schwierigkeit zu dem



Endanilo (1-4-5)-triphenyldihydrotriazol.

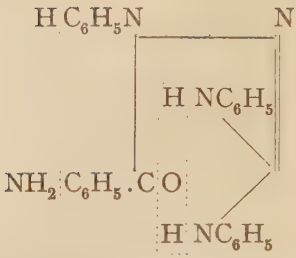
Ich versuchte die Darstellung dieses Körpers noch mit reiner Benzoesäure sowie mit weiteren Benzoesäureabkömmlingen.

Triphenylaminoguanidin und Benzoesäure reagirten bei einer Temperatur von 180° nicht aufeinander.

Bei 200° jedoch trat eine weitgehende Spaltung ein, es resultirte Benzanilid.

$$C_6H_5CO \cdot NHC_6H_5.$$

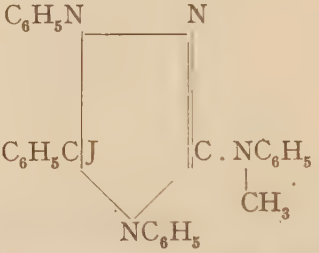
Mit Benzamid könnte das Guanidin unter Ammoniak- und Wasserabspaltung folgendermassen in Reaktion treten:



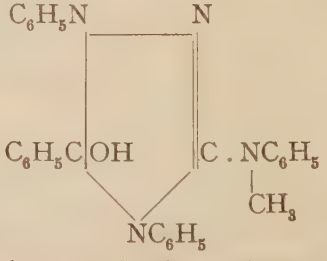
Es wurde jedoch bei den verschiedensten Versuchen stets das unveränderte Guanidin erhalten.

In gleicher Weise veränderte benzoesaures Aethyl bei hohen Temperaturen im Bombenofen das Triphenylaminoguanidin nicht.

Jodmethyl lagerte sich an das Endanilotriphenyltriazol unter Aufhebung der Brückenbindung glatt an.



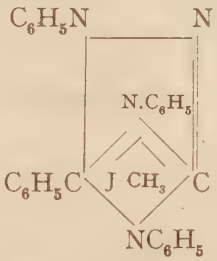
Die Base dieses Jodmethylats konnte durch Behandeln mit der berechneten Menge alkoholischen Kalis isoliert werden.



Diese Gewinnung der Base deutet zugleich auf

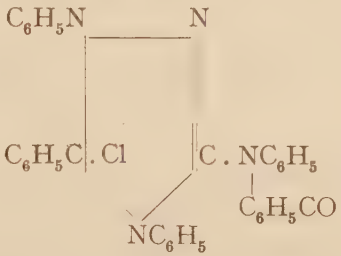
die Richtigkeit der angenommenen Konstitutionsformel hin.

Die zweite Möglichkeit der Formulierung als quaternäre Ammoniumbase fällt so von vornherein weg, da



dann ihre Gewinnung aus dem Jodid nur mittels Silberoxyd gelungen wäre.

Benzoylchlorid gab im molekularen Verhältnisse gleichfalls ein Additionsprodukt.



Auf Grund dieser Reaktion versuchte ich nun ebenfalls die Additionsfähigkeit des einfachsten Endanilotriazols in Bezug auf Benzoylchlorid, fand aber, dass nur die kleinsten Teile beider Komponenten zu dem erhofften Produkt zusammentreten.

In der Hauptsache resultierte das Hydrochlorat der Base.

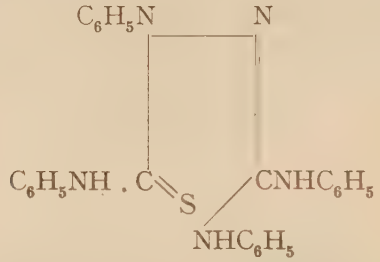
Man muss annehmen, dass intermediär das Anlagerungsprodukt gebildet wird, welches jedoch zum grössten Teile durch hydrolytische Spaltung sofort in das Hydrochlorat verwandelt wird.

Durch Einwirkung von Phenylsenföl auf Triphenylaminoguanidin bei Wasserbadtemperatur erhielt ich ein Produkt, das sich mit der Wesselschen Base vom Schmp. 204° identisch erwies.

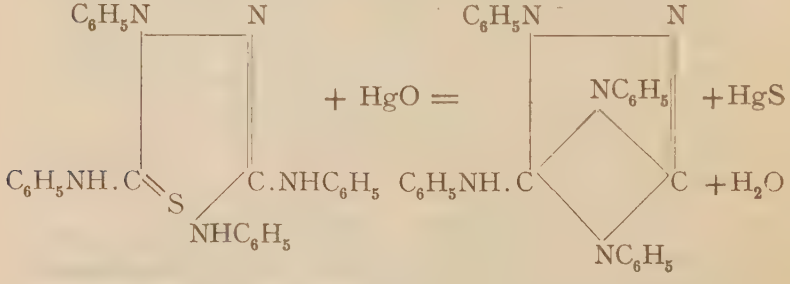
Nach C. Schall[1]) entsteht diese Base beim Erhitzen des Guanidins für sich auf höhere Temperatur unter Abspaltung von Anilin.

Es hatte also das Phenylsenföl an der Reaktion nicht teilgenommen.

Erst bei genauer Beobachtung der von Wessel gegebenen Vorschrift[2]) gelangte ich zu einem Körper, der als einfaches Additionsprodukt beider Komponenten aufzufassen ist.



Ich dachte nun durch Erhitzen dieses in Alkohol oder Benzol gelösten Körpers mit Quecksilberoxyd ein Endanilo 1-4-diphenyl-5-anilidodihydrotriazol darstellen zu können nach folgender Gleichung:

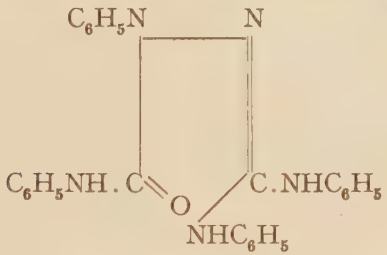


1) Journal für prakt. Chemie 64, 161.

2) Ber. 21, 2277.

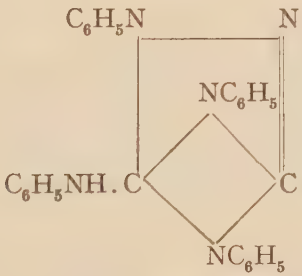
Es zeigte sich aber, dass bei Temperaturen bis zu 180° kaum eine Einwirkung des Metalloxydes stattgefunden hatte, während bei 200° im Einschlussrohr eine teilweise Spaltung des Moleküls eingetreten war.

In ganz gleicher Weise wie das Senföl lagerte sich Phenylcyanat an das Guanidin zu dem Produkte



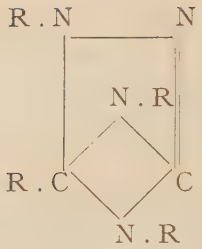
an.

Durch Abspaltung von Wasser könnte dieser Körper sich beim Erhitzen zu einem Endanilotriazol verdichten.



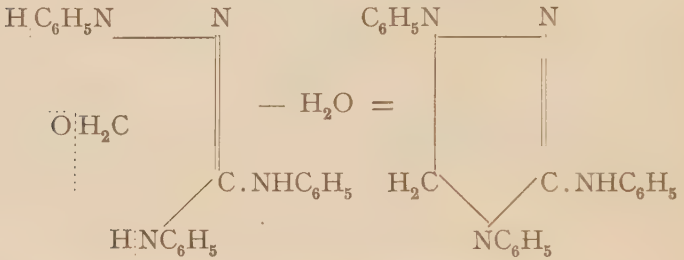
Selbst bei längerem Erhitzen über seinen Schmelzpunkt wurde der Körper nicht verändert.

Nach den erwähnten vergeblichen Versuchen gelang es mir, auf dem Wege einer neuen Synthese unter Isolierung eines Zwischenproduktes die oben beschriebenen Endanilotriazole, der allgemeinen Formel:



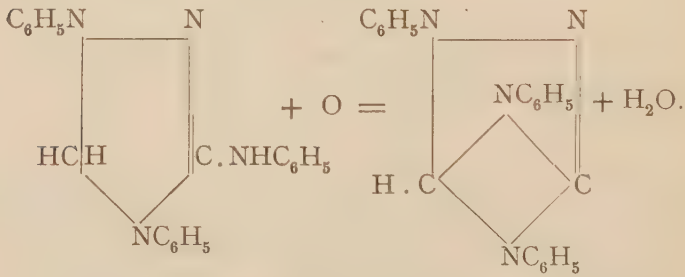
darzustellen.

Durch Einwirkung von Formaldehyd auf Triphenylaminoguanidin erhielt ich unter den im experimentellen Teil angeführten Bedingungen ein Kondensationsprodukt, welchem die Formel:



zuzusprechen ist, das also demgemäss als 1-4-Diphenyl-3-anilido-dihydrotriazol bezeichnet werden muss.

Es lag nun der Gedanke nahe, dieses Triazol durch Oxydation in das Endanilodiphenyltriazol überzuführen.



Tatsächlich liess sich dieser Prozess verwirklichen. Als Oxydationsmittel kam zunächst Eisenchlorid,

später Natriumnitrit in essigsaurer Lösung zur Anwendung.

Die Reaktion verläuft glatt und fast quantitativ.

Die im Anschluss hieran unternommenen Versuche mit Acetaldehyd sowie mit Benzaldehyd lieferten ganz gleich günstige Resultate, so dass die Annahme einer allgemeinen Gültigkeit dieser Synthese der Endimidotriazole gerechtfertigt erscheint.

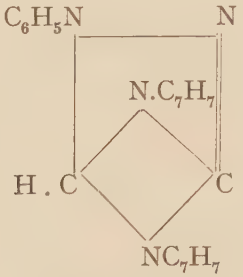
Bisher hatte nur das Endanilotriphenyldihydrotriazol ein Nitrat gegeben, das an Schwerlöslichkeit dem des Endanilodiphenyltriazols annähernd gleich kam.

Zum Schlusse habe ich nun hauptsächlich um zu erfahren, in welcher Weise durch Einführung anderer Aryle in den Kern die Schwerlöslichkeit des Nitrates dieser neuen Basen vergrössert oder verringert wird, noch folgende Guanidine dargestellt:

Zunächst gewann ich durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Carbo-ditolylimid, das schon von Wessel[1]) gekannte Phenyldi-p-tolylaminoguanidin.

$$C\begin{matrix}=NC_7H_7\\ =NC_7H_7\end{matrix} + H_2N.NHC_6H_5 = C\begin{matrix}-NHC_7H_7\\ =N-NHC_6H_5\\ -NHC_7H_7.\end{matrix}$$

Mit Ameisensäure im Rohre erhitzt, resultierte das erwartete:



Entoluido 1-phenyl-4-p.tolyldihydrotriazol.

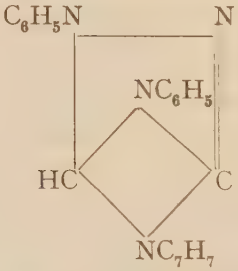
---

2) Ber. 21, 2274.

Um zu erforschen, welchen Einfluss die veränderte Stellung der einzelnen Aryle im Molekül eventuell ausüben könnte, schritt ich zur Darstellung folgender isomeren Guanidine:

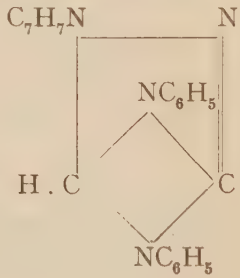
$$C\begin{matrix}-NHC_6H_5\\=N-NHC_6H_5\\-NHC_7H_7\end{matrix} \quad \text{und} \quad C\begin{matrix}-NHC_6H_5\\=N\,.\,NHC_7H_7\\-NHC_6H_5.\end{matrix}$$

Das unsymmetrische Diphenyl-p.tolylaminoguanidin gewann ich durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf das durch Entschwefelung des Phenyl-p.tolylthioharnstoffs[1]) gewonnene entsprechende Carbodi-imid. Durch Kondensation mit Formaldehyd und nachherige Oxydation mit salpetriger Säure erzielte ich die Bildung des Endanilo-1-phenyl-4-p.tolyldihydrotriazols.



Die Darstellung des symmetrischen Diphenyl-p.tolylaminoguanidins gestaltete sich leicht aus Carbodiphenylimid uud p.Tolylhydrazin.

Die Kondensation mit Formaldehyd sowie die Oxydation mit salpetriger Säure geschah in gleicher Weise.



1) Ber. 13, 137. Ber. 17, 3035.

Das erhaltene Produkt ist als Endanilo-1-p.tolyl-4-phenyldihydrotriazol zu bezeichnen.

Die Grenze der Nachweisbarkeit der Salpetersäure ist beim Entoluidotriazol bei einer Verdünnung 1 : 10000 erreicht.

Die essigsauren Lösungen der beiden stellungsisomeren Endanilophenyl-p.tolyltriazole riefen dagegen schon in einer im Verhältnis 1 : 2500 verdünnten Kaliumnitratlösung keine Salzausscheidung mehr hervor.

Im Aussehen und Verhalten unterschieden sich die letztgenannten neuen Basen kaum wesentlich von dem zum Ausgangspunkt meiner Arbeit genommenen Endanilo (1-4)diphenyldihydrotriazol.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Triphenylaminoguanidins.

Das Triphenylaminoguanidin war bisher von zwei Autoren auf verschiedenem Wege dargestellt worden.

$$C_6H_5NH-N = C\begin{cases} NH \cdot C_6H_5 \\ NH \cdot C_6H_5 \end{cases}$$

L. Marckwald[1]) erhielt dasselbe durch Einwirkung von Bleioxyd auf eine alkoholische Lösung von Diphenylthioharnstoff und Phenylhydrazin nach der Gleichung:

$$(C_6H_5NH)_2 : CS + NH_2 \cdot NHC_6H_5 + PbO =$$
$$(C_6H_5NH)_2 : C : N \cdot NHC_6H_5 + PbS + H_2O.$$

W. Marckward und P. Wolff[2]) gewannen das Guanidin durch Kochen aequimolekularer Mengen je eines der beiden isomeren Diphenylthiosemicarbazide und Anilin in alkoholischer Lösung unter Zusatz von Bleioxyd.

Das von Wessel[3]) durch Zusammenschmelzen gleicher Moleküle Carbodi-phenylimid und Phenylhydrazin gewonnene Produkt, welches von Marck-

1) Ber. 25, 3116.
2) Ber. 25, 3116.
3) Ber. 21, 2272.

wald und Wolff[1]) als Diphenylanilguanidin angesprochen wurde, erscheint entgegen dieser Ansicht nach einer von C. Schall[2]) veröffentlichten Arbeit als ein Triazolderivat.

Nach verschiedenen Versuchen fand ich, dass bei der Darstellung des Triphenylaminoguanidins unter folgenden Verhältnissen die günstigsten Ausbeuten erzielt wurden:

20 gr Thiokarbanilid wurden mit ungefähr 500 ccm über Natrium getrockneten Benzols am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt und dann nach und nach so lange in kleinen Portionen gut getrocknetes Bleioxyd hinzugefügt, bis eine abfiltrierte Probe beim Kochen Bleioxyd nicht mehr schwärzte.

Nun wurde sofort heiss vom Bleisulfid filtriert und zur klaren Lösung die berechnete Menge (10 gr) Phenylhydrazin hinzugefügt.

Das Benzol wurde dann bis auf ungefähr 50 ccm abdestilliert.

Nach dem Erkalten und Hinzufügen einiger Tropfen Gasolin erstarrte die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei von Triphenylaminoguanidin.

Dasselbe wurde nach dem Absaugen und Waschen mit wenig Aether in fast weissen, kugeligen Formen vom Schmelzpunkt 160° erhalten.

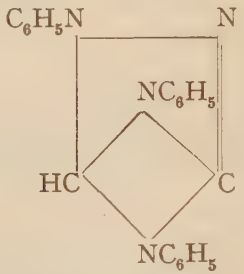
Ausbeute: 16 gr.

---

1) Ber. 35, 1718.

2) Journal für prakt. Chem. 64, 161 (1901).

Endanilo-1-4-diphenyl-dihydrotriazol aus Triphenylamino-guanidin und Ameisensäure.



5 gr Triphenylaminoguanidin wurden mit 15 ccm kryst. Ameisensäure im Einschlussrohr zwei Stunden auf 175° erhitzt.

Nach dem Oeffnen des Rohres wurde die völlig klare schwach gelb gefärbte Lösung in einem Kolben gespült, mit ungefähr der zehnfachen Menge Wasser versetzt und nach längerem Stehen von der weisslichen Trübung abfiltriert. Beim Hinzufügen von Ammoniak in geringem Ueberschuss fiel sofort die Base in gelben Flocken aus.

Das Produkt wurde im Scheidetrichter mit Chloroform aufgenommen, über Kaliumkarbonat kurze Zeit getrocknet und das Chloroform sodann bis auf ein Viertel der Lösung abdestilliert.

Auf Zusatz einiger Tropfen Petroläther krystallisierte beim Erkalten das Triazol in schönen gelben, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nädelchen vom S.P. 187°.

Aus Alkohol umkrystallisiert, wurde die Base in glänzenden gelben Täfelchen vom S.P. 189° erhalten.

Ausbeute: 4 gr.

Weiter angestellte Versuche zeitigten das Ergebnis, dass mit der zweifachen Menge 90 % iger

Säure auf ein Teil Guanidin gleich günstige Resultate erzielt wurden.

Das Nitrat der Base wurde durch Versetzen einer sehr verdünnten Salpetersäure mit einigen Tropfen einer essigsauren Lösung des Triazols in schönen weissen gut ausgebildeten Nadeln vom S.P. über 260° erhalten.

0,1346 gr Nitrat gaben, mit CuO verbrannt, 0,3144 CO_2 und 0,0558 H_2O.

$C_{20}H_{16}N_4 . NHO_3$.

Ber.: 64,00% C, 4,27% H.

Gef: 63,70% C, 4,60% H.

Molekulargewichtsbestimmung nach Landsberger.

0,46 Substanz, in 8,64 gr Aceton gelöst, gaben eine Temperaturerhöhung von 0,275°.

Gefundene Molek.grösse: 323.

Berechnete Molek.grösse: 312.

Die Schwerlöslichkeit des Nitrates war so ausserordentlich, dass sie erst in einer Verdünnung von 1:40000, auf Salpetersäure berechnet, ihre Grenze fand.

Einwirkung von alkoholischem Kali auf Endanilo-1-4-diphenyl-dihydrotriazol.

$$C_6H_5N = C\begin{cases} N = NC_6H_5 \\ NH \cdot C_6H_5 \end{cases}$$

1 gr Triazol wurde in wenig Alkohol suspendiert und ungefähr 1,5 gr alkohol. Kali, in Alkohol gelöst, hinzugefügt.

Nach kurzem Erwärmen bis zur völligen Lösung färbte sich die Flüssigkeit tief dunkelrot.

Auf Zusatz von wenig Wasser krystallisierte in roten Nädelchen ein Körper, der sich bei genauerer Untersuchung als ein Gemisch des gesuchten Azokörpers mit Triphenylaminoguanidin zu erkennen gab.

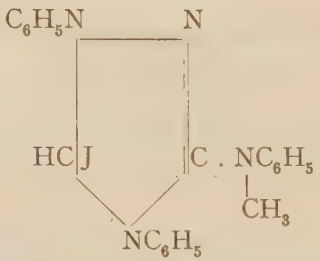
Eine Trennung der beiden Substanzen gelang leicht durch Ausschütteln mit Aether, in dem nur der Azokörper löslich ist.

Um nun Alles in den Azokörper überzuführen, wurde das Gemisch in wenig Alkohol gelöst und so lange mit Quecksilberoxyd gekocht, bis eine neu hinzugefügte Menge des Oxydes nicht mehr verändert wurde.

Nach dem Filtrieren krystallisierte der Azokörper in schönen blutroten, metallglänzenden Nadeln vom S.P. 111.

Dieser Körper ist identisch mit dem bereits von W. Marckwald und P. Wolff[1]) durch Oxydation des Diphenylanilguanidins mit Quecksilberoxyd dargestellten Benzolazophenylamino-phenylimino-methan.

Einwirkung von Jodmethyl auf Endanilo (1-4) diphenyldihydrotriazol.



2 gr Triazol wurden mit dem doppelten der berechneten Menge Jodmethyl auf dem Wasserbade

1) Ber. 25, 3118.

unter Quecksilberdruck erhitzt, bis die Base zu einem gelbroten Oel geschmolzen war.

Beim Erkalten erstarrte die ganze Masse zu einem Brei gelblich-weisser blättriger Krystalle, die, aus wenig Alkohol gereinigt, namentlich auf Zusatz einiger Tropfen Aether in schönen gelblich-weissen rhombischen Tafeln vom S.P. 211° erhalten wurden.

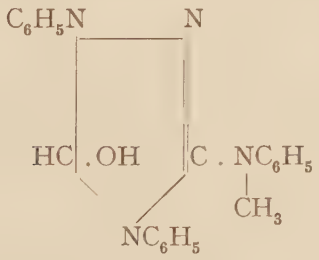
Das Ergebnis der Analyse stimmte auf das erwartete Jodmethyl-Additionsprodukt.

0,131 gr Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 13,9 ccm Stickstoff bei 19° und 746 mm Barometerstand.

$C_{21}H_{19}N_4J$.

Gef.: 11,96 % N. Ber.: 12,33 % N.

Versuche zur Darstellung der Base des Endanilo (1-4) diphenyldihydrotriazoljodmethylats.



Nachdem die Versuche, den Körper mittels Pyridin, sowie durch alkoholisches Ammoniak zu spalten ohne Erfolg geblieben waren, wurden zu einem neuen Versuche 2 gr des Produktes mit 20 ccm frisch bereiteten alkoholischen Ammoniaks im Einschlussrohr eine Stunde auf 100° erhitzt.

Nach dem Oeffnen des Rohres resultierte der unveränderte Körper.

Es wurden nun folgende Versuche ausgeführt:

I. 1 gr Substanz wurde in wenig Alkohol gelöst und mit Natronlauge in geringem Ueberschuss versetzt.

Auf Zusatz von Wasser schied sich die gelbrot gefärbte Base in zusammengeballten Klümpchen ab.

Das ausgefällte Produkt wurde abgesaugt, in Aether gelöst, der Aether getrocknet und bis auf ungefähr 5 ccm abdestilliert.

Nach dem Verdunsten des Aethers im Exsiccator blieb ein rot gefärbter öliger Rückstand, welcher mit 2 ccm Alkohol aufgenommen und mit einigen Tropfen Jodwasserstoffsäure versetzt, auf Zusatz von wenig Aether ein in kleinen Blättchen krystallisiertes Salz ausschied. S.P. 210°.

Nach Schmelzpunkt und sonstigem Verhalten dokumentierte sich der Körper als regeneriertes Jodmethyl-Additionsprodukt.

II. 3 gr Jodmethylat wurden in wenig über Natrium destillierten absol. Alkohols gelöst und nach dem Erkalten mit der berechneten Menge Natriumaethylat versetzt.

Sodann wurde vorsichtig Wasser bis zur beginnenden Trübung hineingetropft und bis zum Verschwinden der letzteren mit einigen Tropfen Aether versetzt.

Nach ungefähr zwölfstündigem Stehen hatten sich neben einem dunklen öligen Produkte kleine, zu büscheligen Flocken vereinigte bräunliche Nädelchen abgeschieden.

Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol wurden farblose spiessige Nadeln erhalten, welche

sich als unverändertes Additionsprodukt zu erkennen gaben. S.P. 211°.

III. 1 gr Substanz wurde mit dem doppelten der berechneten Menge frisch gefällten Silberoxyds, in wenig Wasser suspendiert, versetzt.

Nach häufigem Umschütteln und dreistündigem stehen lassen wurde abfiltriert, mit Aether aufgenommen, getrocknet und bis auf wenige ccm abdestilliert.

Nach dem Verdunsten des Aethers im Exsiccator blieb eine ölig harzige, tief braunrot gefärbte Masse zurück, welche nicht in krystallisierte Form überzuführen war.

Endanilo (1-4) diphenyldihydrotriazol und Benzoylchlorid.

Es wurde in analoger Weise die Bildung eines Additionsproduktes vorausgesetzt.

2 gr Endanilo (1-4) diphenyldihydrotriazol wurden in einigen ccm Chloroform gelöst und kalt ein geringer Ueberschuss der berechneten Menge Benzoylchlorid hinzugefügt.

Die braunrote Lösung färbte sich sofort tief dunkel und erst nach und nach trat unter gleichzeitiger Erwärmung Aufhellung der Flüssigkeit bis zu hellgelber Farbe ein.

Auf Zusatz einiger Tropfen Aether unter Kühlung erstarrte die Lösung zu einer gallertartigen Krystallmasse.

Abgesaugt und mit Aether gewaschen resultierten farblose, platte, oft zu strahligen Büscheln vereinigte Nädelchen von sehr ungenauem Schmelzpunkt. 243° bis 249°.

Bei näherer Untersuchung erwies sich der Körper als kein einheitliches Produkt, man musste vielmehr

annehmen, dass ein Gemisch aus salzsaurem Salz und Additionsprodukt vorlag.

Beim Versetzen der alkoholisch-wässrigen Lösung des Körpers mit Ammoniak fiel neben einer öligen rötlich gelben Base zugleich in den typischen gelben Flocken Endanilo (1-4) diphenyldihydrotriazol aus, welches als solches nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform-Petroläther mit Sicherheit erkannt wurde.

Um die Bildung des salzsauren Salzes zu vermeiden, wurde der Versuch mit besonders getrocknetem Chloroform und mit über Natrium getrocknetem Aether wiederholt.

Das Ergebnis entsprach jedoch ganz dem vorhergehenden.

0,1712 gr Substanz gaben, mit CuO verbrannt, bei 20° und 742 mm Barometerstand 22 ccm Stickstoff.

Ber. für Additionsprod.: 12,39 % N.
Gef.: 14,34 % N.

Spaltungsversuch des Endanilo (1-4) diphenyldihydrotriazols mittels concentrierter Salzsäure.

1 gr Sulfat der Triazolbase wurde mit 10 ccm conc. Salzsäure im Bombenofen zwei Stunden auf 200° erhitzt.

Beim Oeffnen des Rohres erwies sich der Körper als unverändert.

Das Oxalat des Triphenylaminoguanidins.

$$C_6H_5NH{-}N = C\begin{matrix}NHC_6H_5 \\ NHC_6H_5\end{matrix} \cdot \begin{matrix}COOH \\ COOH\end{matrix}$$

Zwecks Anstellung weiterer Versuche wurde das Oxalat des Triphenylaminoguanidins in folgender Weise gewonnen:

Gleiche Gewichtsmengen Guanidin und Oxalsäure wurden zusammen verrieben und in möglichst wenig Alkohol unter Erwärmen gelöst.

Beim Erkalten und auf Zusatz einiger Tropfen Aether schied sich das Salz in gut ausgebildeten farblosen sechsseitigen Täfelchen ab.

Das Produkt wurde mit Aether gewaschen und nochmals aus Alkohol umkrystallisiert, in dem es sich jetzt aber nur sehr schwer löslich zeigte.

Der Körper schmolz bei 190° unter Aufschäumen.

0.1714 gr Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 22,6 ccm Stickstoff bei 22° und 740 mm Barometerstand.

$C_{21}H_{20}O_4N_4$.

Gef.: 14,53 % N. Ber.: 14,28 % N.

Die beim Umkrystallisieren beobachtete Schwerlöslichkeit deutet darauf hin, dass sich beim erstmaligen Auflösen mit dem Ueberschuss an Oxalsäure zunächst das in Alkohol leicht lösliche saure Salz bildet.

Der Versuch, durch Hinzufügen einiger Körnchen Oxalsäure das schwerlösliche normale Oxalat leicht in Lösung zu bringen, bestätigte und rechtfertigte diese Annahme vollkommen.

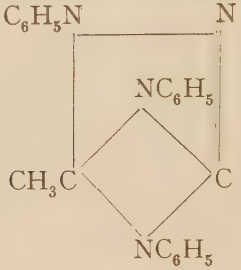
Es wurde nun versucht, durch Erhitzen des Oxalates über seinen Schmelzpunkt eine Triazolcarbonsäure, resp. unter Abspaltung von CO_2 das Endanilo (1-4)diphenyldihydrotriazol selbst zu erlangen.

2 gr Oxalat wurden im Schwefelsäurebad auf 200° erhitzt, Es bildeten sich im oberen Teil des Reagensrohres Wassertröpfchen, während gleichzeitig ein Gas entwich, welches beim Einleiten in Barytwasser durch die entstehende Trübung als CO_2 erkannt wurde.

Die Schmelze wurde mit Benzol aufgenommen.

Auf Zusatz einiger Tropfen Gasolin krystallisierte in kugeligen Aggregaten ein Körper aus, welcher sich jedoch als Triphenylaminoguanidin zu erkennen gab.

Endanilo (1-4) diphenyl-5-methyldihydrotriazol.



I. Einwirkung von Eisessig auf Triphenylaminoguanidin.

Um dieses Triazol zu gewinnen, wurden folgende Versuche angesetzt:

a) 4 gr Guanidin wurden mit 8 gr Eisessig im Einschlussrohr zwei Stunden auf 150—160° erhitzt.

Bei der Untersuchung des Rohrinhaltes wurde fast unverändertes Guanidin vorgefunden.

Gleich negative Erfolge wurden erzielt keim Erhöhen der Temperatur auf 180° und 200° unter sonst gleichen Bedingungen.

b) 3 gr Guanidin wurden mit 10 ccm frisch auskrystallisierten Eisessigs ungefähr drei Stunden auf 180—185° erhitzt.

Es resultierte eine klare gelbe Flüssigkeit, welche sich auf Wasserzusatz stark trübte und beim Stehen Oeltröpfchen abschied.

Mit etwas verdünnter Schwefelsäure gekocht und filtriert, krystallisierte auf Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salpetersäure eine geringe Menge grauweisser feiner Nadeln aus.

Dieser Körper liess sich durch Behandlung mit Ammoniak in eine gelb gefärbte Base überführen, die nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform-Petroläther in kleinen gelben Nädelchen erhalten wurde.

Auffallender Weise zeigte dieser Körper den Schmelzpunkt des Endanilo (1-4) diphenyldihydrotriazols.

Eine nähere Untersuchung des Produktes war wegen der minimalen Ausbeute nicht möglich. Ein weiterer Versuch unter gleichen Bedingungen mit einem Zusatz von entwässertem Natriumacetat gab ein ebenso ungünstiges Resultat.

II. Es wurde nun die Gewinnung des (1-4)diphenyl-5. methyl-endanilo-dihydrotriazol mit Hilfe des Säurechlorids versucht.

3 gr Guanidin wurden im Einschlussrohr mit 6 ccm Acetylchlorid eine Stunde in der Wasserbadkanone erhitzt.

Auf Zusatz von Wasser und Ammoniumcarbonatlösung zur resultierenden hellgelben Flüssigkeit wurde von der durch unverändertes Guanidin verursachten Trübung abfiltriert und mit Ammoniak eine hellgelbe Base gefällt, die aus Chloroform mit etwas Petroläther in hellgrauen, zu Büscheln vereinigten Nädelchen auskrystallisierte. S.P. 243°.

Aus Methylalkohol scheidet sich der Körper in kleinen gelb-bräunlichen, lebhaft glasglänzenden Krystallen ab.

In verdünnter Essigsäure aufgelöst und siedendheiss mit überschüssigem Ammoniak versetzt, krystallisiert sofort die Base in schönen, gelblich braunen, moosartig verzweigten Nadeln vom S.P. 245—246°.

3 gr Triphenylaminoguanidin wurden im Glaskölbchen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler mit 5 ccm Acetylchlorid eine gute Stunde erhitzt. Die weitere Behandlung des Reaktionsgemisches gestaltet sich derjenigen der früher beschriebenen Darstellung völlig gleich.

Die Ausbeute nach dem neuen Verfahren gestaltet sich besser.

Aus 3 gr Guanidin 2,3 gr Base.

Der gefundene Körper war sowohl in seinem Aussehen und in seiner Farbe, als auch in seiner Neigung zur Salzbildung dem einfachsten Endanilotriazol nicht ähnlich.

Es konnte kein gut krystallisiertes Sulfat und Hydrochlorat erhalten werden.

Das Nitrat war relativ leicht löslich.

Die Base ist leicht löslich in verdünnten Säuren, als: Salzsäure, Essigsäure und Schwefelsäure. Schwer löslich dagegen in verdünnter Salpetersäure.

Sie ist ferner kaum löslich in Aether, schwer löslich in Alkohol und Benzol, etwas leichter in Aceton und siedendem Methylalkohol; heisses Chloroform nimmt noch am meisten auf.

0,2098 gr Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 33,4 ccm bei 20° und 726 mm Barometerstand.

0,1624 gr Substanz gaben, nach dem Verfahren von M. Dennstedt verbrannt, 0,4586 CO_2 und 0,0872 H_2O.

Ber.: 17,18% N. 77,30% C. 5,52% H.
Gef.: 17,38% N. 77,01% C. 5,90% H.

Der Versuch eine Molekulargewichtsbestimmung nach Landsberger auszuführen, scheiterte an der

Schwerlöslichkeit des Präparates in den gebräuchlichen Solventien.

Durch Versetzen der salzsauren Lösung der Base mit Platinchlorid wurde das in Wasser unlösliche, gelbbraun gefärbte Doppelsalz gewonnen.

Die mikrokrystallinen Blättchen des Körpers zeigten einen unscharfen Schmelzpunkt von 180—181°.

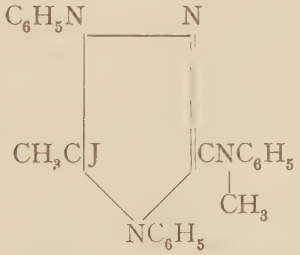
0,2210 gr Substanz lieferten 0,0408 Pt.

$PtCl_6H_2(C_{21}H_{18}N_4)_2$.

Ber.: 18,36 % Pt.

Gef.: 18,46 % Pt.

Einwirkung von Jodmethyl auf Endanilo (1-4) diphenyl-5-methyldihydrotriazol.



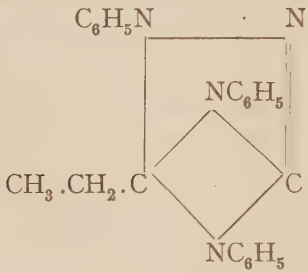
Es wurde unter Einhaltung der bei der Darstellung des Jodmethyl-Additionsproduktes des Endanilo (1-4)-diphenyldihydrotriazols ausgeführten Operationen die Bildung eines (1-4)diphenyl-5-methyljod-3-methylanilidodihydrotriazols erwartet.

Auf Zusatz von Aether zu der alkoholischen Lösung des Reaktionsgemisches fiel jedoch ein öliges Produkt an, welches sich bei längerem Stehen fest an die Wandungen des Kölbchens ansetzte.

Mit wenig Alkohol aufgenommen resultierte nach dem Verdunsten des Lösungsmittels im Exsiccator

wiederum ein öliges Produkt, das nicht in krystallisierte Form überzuführen war.

Endanilo (1-4) diphenyl-5-propyl-dihydrotriazol.



2 gr Guanidin wurden mit der gleichen Menge Propionylchlorid im Oelbade eine halbe Stunde auf 120° erhitzt.

Dann wurde die Temperatur für die Dauer einer weiteren halben Stunde auf 150° gesteigert.

Nach dem Abkühlen erstarrte die vorher ölige Flüssigkeit zu einer harzigen, durchsichtigen gelbbraunen Masse.

Dieselbe wurde unter Erwärmen in wenig Alkohol gelöst, mit Wasser verdünnt und Ammoniak in geringem Ueberschuss hinzugefügt.

Es schied sich die Base in hellgelben Flocken ab.

Nach dem Absaugen wurde der Körper aus Alkohol-Wasser in schwach gelbbraun gefärbten, lang gestreckten, rechtwinklig begrenzten Krystallen vom S.P. 229—230° erhalten.

Das Endanilo (1-4) diphenyl-5-aethyldihydrotriazol ist leicht löslich in verdünnter Salzsäure und Essigsäure.

Kaum löslich in Aether, schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol und Chloroform beim Erwärmen.

Es bildet ein leicht lösliches Sulfat und ein schlecht krystallisierendes, relativ leichtlösliches Nitrat.

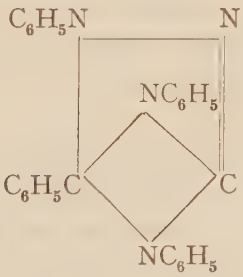
Einige Tropfen einer 10%igen Lösung der Base in verdünnter Essigsäure riefen selbst in einer im Verhältniss 1 : 500 verdünnten Salpetersäure keine Nitratausscheidung hervor.

0,1583 gr Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 23,8 ccm Stickstoff bei 25° und 742 mm Barometerstand.

$C_{22}H_{20}N_4$.

Ber.: 16,47% N. Gef.: 16,36% N.

Endanilo (1-4-5) triphenyldihydrotriazol.



4 gr Guanidin wurden mit 9 gr Benzoylchlorid ungefähr zwei Stunden im Bombenofen auf 120° erhitzt. Im Rohre befand sich nach dem Abkühlen eine dicklich erstarrte, gelb-grüne Masse, welche in möglichst wenig absol. Alkohol gelöst wurde.

Beim vorsichtigen Zusatz von Aether schied sich nach längerem Stehen das Hydrochlorat der Base in gut ausgebildeten Nadeln ab.

Das salzsaure Salz wurde dann in Wasser gelöst und mit Ammoniak die Base gefällt.

Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol wurde

der Körper in prachtvollen, gelbgefärbten platten Nadeln vom S.P. 231—232° erhalten.

Die Base ist sehr leicht löslich in Chloroform, leicht löslich in Benzol, etwas schwerer in Alkohol, sehr schwer löslich in Aether.

Die Gewinnung der Base geschieht noch rationeller ohne Isolierung des Hydrochlorates.

Der Inhalt des Rohres wird in wenig Alkohol gelöst und einfach mit heissem Wasser und einigen Tropfen Salzsäure ausgeschüttelt und filtriert.

Aus dem Filtrat fällt Ammoniak den Körper ziemlich rein, der dann noch aus Alkohol gereinigt wird.

Ein weiterer Versuch unter sonst gleichen Bedingungen ohne Einschlussrohr, durch einfaches Erhitzen im Oelbade auf 130° lieferte eine gleich gute Ausbeute.

Ausbeute: Aus 3 gr Guanidin 2 gr Base.

Die schwach essigsaure Lösung der Base gab mit wenig verdünnter Salpetersäure ein gut krystallisiertes Nitrat vom S.P. über 270°, dessen Schwerlöslichkeit am meisten derjenigen des »Nitrons« gleichkommt.

Die schwach essigsaure Lösung der Base erzeugt noch in einer Salpetersäurelösung von der Verdünnung 1 : 20000 nach längerem Stehen einen minimalen Niederschlag.

Das Hydrochlorat, durch Auflösen der Base in alkoholischer Salzsäure und Versetzen mit Aether gewonnen, krystallisiert in farblosen flachen, schneeflockenartig zusammenhängenden Nadeln.

Der Schmelzpunkt liegt ebenfalls über 270°.

0,1544 gr Substanz gaben, nach Dennstedt verbrannt, 0,4536 CO_2 und 0,0755 H_2O.

$C_{26}H_{20}N_4$.

Ber.: 80,41 % C. 5,15 % H.

Gef.: 80,12 % C. 5,43 % H.

0,138 gr des Nitrates gaben, mit CuO verbrannt, 19,3 ccm Stickstoff bei 22° und 743 mm Barometerstand.

$C_{26}H_{20}N_4.HNO_3$.

Ber.: 15,52 % N. Gef.: 15,47 %.

Um zu ermitteln, ob mit der Säure selbst, oder unter Anwendung anderer Derivate derselben, ebenfalls das Triphenyltriazol gewonnen werden kann, wurden die folgenden Versuche ausgeführt:

I. Einwirkung von Benzoësäure.

a) 1 gr Guanidin wurde mit dem Doppelten der berechneten Menge Benzoesäure innigst vermischt und im Schwefelsäurebad anderthalb Stunden auf einer Temperatur von 180—190° erhalten.

Die Schmelze wurde in Alkohol aufgenommen, mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht, filtriert, und mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt.

Es schied sich wenig eines verschmierten öligen Produktes ab, welches nicht in krystallisierte Form überzuführen war.

b) Im gleichen Mengenverhältnisse wurden beide Komponenten im Einschlussrohr in einer Kohlensäure-Atmosphäre zwei Stunden auf 180—185° erhitzt.

Eine herausgenommene Probe wurde in Weingeist gelöst, mit Wasser verdünnt und Ammoniak im Ueberschuss hinzugefügt.

Es schied sich ein rot-gelb gefärbter amorpher Körper ab, welcher aus Chloroform-Petroläther krystallin erhalten wurde.

Die schwach roten Nädelchen waren unverändertes Guanidin vom S.P. 160°.

Nach dem Zuschmelzen des Rohres wurde das Gemisch weitere zwei Stunden auf 200° erhitzt.

Der dunkel gefärbte Rohr-Inhalt wurde in wenig Alkohol gelöst und nach dem Verdünnen mit Wasser heiss mit überschüssigem Ammoniak versetzt.

Es fiel halb-krystallin ein grau gefärbter Körper aus, der nach dem Umkrystallisieren aus Benzol-Gasolin und Waschen mit einigen Tropfen Aether in fast farblosen flachen Blättchen vom S.P. 159° erhalten wurde.

Durch das Resultat der Stickstoffbestimmung sowohl wie durch seinen Schmelzpunkt und sonstiges Verhalten wurde der Körper als Benzanilid — $C_6H_5CO.NHC_6H_5$ — erkannt.

0,1352 gr Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 8,6 ccm Stickstoff bei 21° und 742 mm Barometerstand.

$C_{13}H_{11}ON$.

Ber.: 7,11 % N. Gef.: 7,06 % N.

II. Einwirkung von Benzoesäure auf Triphenylaminoguanidin beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid.

a) 2 gr Guanidin wurden mit einem kleinen Ueberschuss an Benzoesäure und der nötigen Menge $POCl_3$ und PCl_5 im Bombenofen zwei Stunden auf 190—195° erhitzt.

Das braunrot gefärbte Reaktionsgemisch wurde mit Alkohol aufgenommen und mit Wasser verdünnt, aufgekocht.

Nach dem Filtrieren mit Ammoniak versetzt, setzte sich wenig einer gelb-braun gefärbten schmierigen Masse ab.

b) 2 gr Guanidin wurden mit einem geringen Ueberschuss der berechneten Menge Benzoesäure, Phosphoroxychlorid und Pentachlorid in einem Kölbchen über freier Flamme vorsichtig erwärmt. Unter starkem Aufschäumen trat sofort Reaktion ein.

Das Erhitzen wurde bei kleiner Flamme fortgesetzt, bis die Schmelze eine gelb-grüne Färbung angenommen hatte.

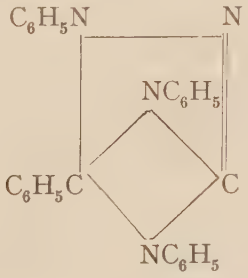
Nach kaum fünf Minuten war die Reaktion beendet.

Nach dem Aufnehmen mit wenig Alkohol und Auskochen mit Wasser wurde in dem Filtrat der Flüssigkeit mit Ammoniak die Base in gelben Flocken gefällt.

Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol betrug die Ausbeute 1,4 gr Triazol.

III. Einwirkung von Benzamid auf Triphenylaminoguanidin beim Erhitzen.

Es wurde unter Abspaltung von Ammoniak und Wasser die Bildung des Endanilo (1-4-5) tryphenyldihydrotriazols erwartet.



1 gr Guanidin wurde mit Benzamid im Ueberschuss innig vermischt und im Schwefelsäurebad eine halbe Stunde auf 160—170° erhitzt. Es entwich dabei Ammoniak.

Eine entnommene Probe erwies sich jedoch als unverändertes Guanidin.

Bei Wiederholung des Versuches unter Steigerung der Temperatur auf annähernd 190° ergab sich das gleiche negative Resultat.

Zwei weitere Versuche unter Zusatz von zwei Molekülen Salzsäure zeigten unter sonst analogen Bedingungen das gleiche Ergebnis. Ein letzter Versuch in dieser Hinsicht wurde wie folgt angesetzt:

1 gr Guanidin wurde mit der gleichen Menge Benzamid gemischt und im Einschlussrohr mit 10 ccm Alkohol übergossen.

Nun wurde unter guter Kühlung des Rohres trocknes Salzsäuregas eine Viertelstunde lang eingeleitet und das Einschlussrohr unter steter Kühlung vorsichtig zugeschmolzen.

Nach zweistündigem Erhitzen auf 180—190° wurde die klare gelbe Reaktionsflüssigkeit mit Wasser verdünnt und nach kurzem Erwärmen filtriert.

Beim Versetzen mit Ammoniak fiel eine gelblich weisse Base aus, die sich bald an der Luft rötete und nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform-Petroläther als Guanidin erkannt wurde.

Nebenbei hatte im Rohre die Bildung von Benzoesäureäthylester stattgefunden, der sich durch seinen intensiven Geruch deutlich zu erkennen gab.

IV. Einwirkung von benzoesaurem Aethyl auf Triphenylaminoguanidin.

Es wurde angenommen, dass unter Alkohol und Wasser Abspaltung auf diesem Wege die Bildung des Endanilo (1-4-5) triphenyldihydrotriazol möglich sei.

1 gr Guanidin wurde mit der gleichen Menge benzoesauren Aethyls ungefähr zwei Stunden im Bombenofen auf 160° erhitzt.

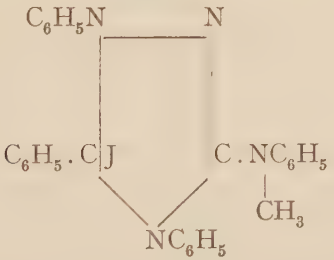
Es resultierte eine dickliche, klare gelbe Flüssigkeit, aus der jedoch unverändertes Guanidin isoliert werden konnte.

Selbst bei einer Temperatur von 190° fand trotz zweistündiger Einwirkung keine Veränderung des Guanidins statt.

Die beiden Versuche wurden in gleicher Weise unter Zusatz eines geringen Ueberschusses an Salzsäure wiederholt.

Das Ergebnis war wiederum unverändertes Triphenylaminoguanidin.

Das Jodmethylat des Endanilo (1-4-5) triphenyldihydrotriazols.



1 gr Base wurde mit einem ziemlichen Ueberschuss Jodmethyl auf dem Wasserbade unter Druck so lange erhitzt, bis die zuerst zu einem roten Oel zusammengeflossene Masse zu einer gelblich-weissen Salzkruste erstarrte. In möglichst wenig absolutem Alkohol aufgenommen, krystallisierte auf vorsichtigen Zusatz von Aether der Körper in farblosen, gut ausgebildeten Nadeln vom S.P. 231°.

In Chloroform sehr leicht, in Alkohol leicht, in Benzol schwer löslich.

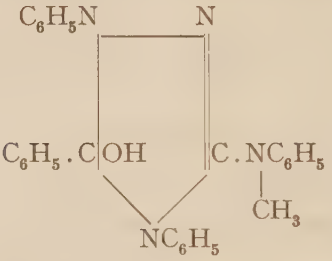
Ausbeute: Aus 1 gr Base 1 gr Additionsprdukt.

0,134 gr Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 13 ccm Stickstoff bei 17° und 737 mm Barometerstand.

$C_{27}H_{23}N_4J$.

Ber.: 10,56% N. Gef.: 10,90% N.

Darstellungsversuch der Base des Endanilo (1-4-5) triphenyldihydrotriazol-jodmethylats.



Nachdem vorausgegangene Versuche mit der berechneten Menge Natriumäthylats kein gutes Ergebnis lieferten, wurde ein weiterer Versuch in folgender Weise angestellt:

2 gr Jodmethylat wurden in wenig absolutem Alkohol gelöst und unter guter Eiskühlung mit einer alhoholischen Aetzkalilösung von bestimmten Gehalt in geringem Ueberschuss versetzt.

Zur klaren gelben Lösung wurde tropfenweise Wasser bis zur eben beginnenden Trübung hinzugefügt und die Flüssigkeit unter steter Kühlung einige Zeit sich selbst überlassen.

Von Zeit zu Zeit wurden immer einige Tropfen Wasser dem Kolbeninhalt zugesetzt, bis nach Verlauf von annähernd fünf Stunden die gelbliche Lösung auf erneuten Wasserzusatz sich nicht mehr trübte.

Am Boden des Kölbchens hatte sich ein feinkörnig krystalliner Niederschlag von gelblich brauner Farbe abgesetzt, der aus wenig Chloroform-Petroläther umkrystallisiert, in gelblichen sechsseitigen Blättchen erhalten wurde. S.P. 158°.

Die Base ist in Chloroform sehr leicht, in Alkohol etwas schwerer, in Aether kaum löslich.

0,1506 gr Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 18,5 ccm Stickstoff bei 23° und 741 mm Barometerstand.

0,1394 gr Substanz gaben, nach Dennstedt verbrannt, 0,3940 gr CO_2 und 0,0758 gr H_2O.

$C_{27}H_{24}ON_4$.

Ber.: 13,30% N. 77,14% C. 5,71% H.
Gef.: 13,49% N. 77,08% C. 6,04% H.

Beim Erhitzen von 0,5 gr Base in wenig Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure bildete sich das Hydrochlorat, welches beim Abkühlen der Lösung und auf vorsichtigen Zusatz von etwas überschüssiger Säure in weissen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nädelchen auskrystallisierte.

S.P. über 265°.

0,1236 gr Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 14,0 ccm Stickstoff bei 23° und 745 mm Barometerstand.

$C_{27}H_{24}ON_4 . HCl$.

Ber.: 12,26% N. Gef.: 12,51% N.

Gleiche Moleküle Endanilo (1-4-5) triphenyldihydrotriazol und Benzoylchlorid.

2 gr Endanilo (1-4-5) triphenyldihydrotriazol wurden in wenig Chloroform gelöst und Benzoylchlorid in geringem Ueberschuss hinzugefügt.

Die rotbraune Lösung färbte sich anfangs etwas dunkler, erwärmte sich sodann stark, bis die Flüssigkeit eine hellgelbe Farbe angenommen hatte.

Nach Versetzen mit einigen Tropfen Aether krystallisierte in farblosen Nädelchen ein Körper aus, der nach dem Waschen mit Aether einen unscharfen Schmelzpunkt von 262° zeigte.

Das Ergebnis der Analyse stimmte auf ein Additionsprodukt gleicher Moleküle Triazol und Benzoylchlorid.

0,1263 gr Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 12,2 ccm Stickstoff bei 23° und 739 mm Barometerstand.

$C_{33}H_{25}ON_4Cl$.

Ber.: 10,59 % N. Gef.: 10,57 % N.

Der Körper ist äusserst leicht löslich schon in kaltem Chloroform, leicht löslich in Alkohol.

Von Benzol wird er dagegen nur schwer unter Trübung der Flüssigkeit aufgenommen,

Beim Erhitzen für sich zerfällt der Körper unter Abgabe von Benzoylchlorid.

Aus dem Rückstande konnte durch Auskochen mit stark verdünnter Salzsäure und Fällen mit Ammoniak die Triazolbase Isoliert werden.

Mit alkoholischem Ammoniak behandelt, krystallisierte aus der zunächst entstehenden gelben Lösung allmählich in fast weissen Blättchen ein Körper, welcher bei der Untersuchung als Benzamid erkannt wurde.

Gleiche Moleküle Phenylsenföl und Triphenylaminoguanidin.

3 gr Triphenylaminoguanidin wurden mit der berechneten Menge Phenylsenföl innig verrieben und

im Reagensrohr im Wasserbade eine Stunde lang erhitzt.

Um das Hinzutreten von Wasserdämpfen zn verhindern, wurde das Röhrchen mittels eines, von einem rechtwinklig gebogenen Glasrohr durchbohrten Korkstopfens verschlossen.

Nach kurzer Zeit bereits fand, während das Gemisch zu einem Sirup zusammenfloss, eine Entwicklung von Schwefelwasserstoff statt, welche allerdings durch den Geruch wegen der gleichzeitig entweichenden stechenden Senföldämpfe nur schlecht bemerkbar war, jedoch durch Schwärzung eines vorgehaltenen Bleiacetatpapieres als H_2S erkannt wurde.

Nach völliger Beendigung der Reaktion wurde mit viel Alkohol aufgenommen und bis zur Lösung erhitzt.

Beim Erkalten schied sich, namentlich auf Zusatz von etwas Wasser, ein schwach rötlich gefärbter krystalliner Körper aus.

Derselbe wurde aus heissem Alkohol zweimal umkrystallisiert.

Schwach rötlich gefärbte, rechtwinklig begrenzte Täfelchen vom S.P. 204°.

Das Produkt gab mit Nitroprussidnatrium keine Schwefel-Reaktion.

0,1246 gr Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 19,8 ccm Stickstoff bei 18° und 732 mm Barometerstand.

0,1334 gr Substanz gaben, nach Dennstedt verbrannt, 0,3776 gr CO_2 und 0,0610 gr H_2O.

$C_{26}H_{21}N_5$.

Ber.: 17,37 % N. 77,40 % C. 5,21 % H.
Gef.: 17,66 % N. 77,19 % C. 5,08 % H.

Die nähere Untersuchung ergab die Identität dieses Körpers mit dem von Wessel[1]) durch Zusammenschmelzen gleicher Moleküle Carbo-diphenylimid und Phenylhydrazin erhaltenen Produkte vom Schmelzpunkt 204°, das nach einer Arbeit von C. Schall[2]) jedoch als Triazolderivat anzusehen ist.

Es hatte also bei der Temperatur des Wasserbades keine Einwirkung des Senföles auf das Guanidin statt gefunden.

Es wurde nun nach dem Vorgehen R. Wessels[3]) 2 gr Guanidin im Schwefelsäurebad auf 130° vorgewärmt und sodann die berechnete Menge Phenylsenföl hinzugefügt.

Die Temperatur wurde eine halbe Stunde auf 185° erhöht und die nach dem Erkalten glasartig erstarrte grüne Masse in siedendem Weingeist gelöst.

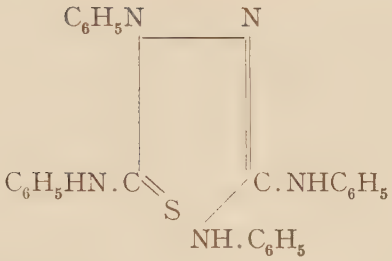
Aus der Lösung krystallisierte in langen grauweissen Nadeln ein Körper vom S.P. 175°.

Nach zweimaligem Reinigen aus Alkohol wurde der Körper in schönen weissen Nadeln erhalten und zeigte nun einen um 6° höher liegenden Schmelzpunkt als das R. Wessel'sche Produkt.

Konstanter Schmelzpunkt 181°.

Diesem Wessel'schen Körper würde als einfaches Anlagerungsprodukt von Phenylsenföl an Triphenylaminoguanidin die Formel

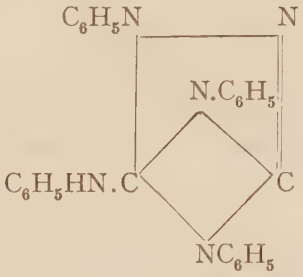
1) Ber. 21, 2272.
2) Ber. 35, 1718.
3) Ber. 2277.



zuzusprechen sein.

Versuche der Entschwefelung des Wessel'schen Körpers.

Es wurde angenommen, dass bei der Einwirkung von Quecksilberoxyd auf diesen Körper unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff Endanilo- (1-4) diphenyl-5-anilido-dihydrotriazol



entstehen könne.

1 gr Substanz wurde in Benzollösung mit überschüssigem Quecksilberoxyd eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht.

Es resultierte nach dem Filtrieren und Auskrystallisieren der unveränderte Körper.

Der Versuch wurde unter ganz gleichen Bedingungen in alkoholischer Lösung angesetzt.

Das Resultat war dem vorhergehenden entsprechend.

1 gr Substanz wurde in Benzol gelöst und mit

überschüssigem Quecksilberoxyd im Einschlussrohr zwei Stunden auf 180° erhitzt.

Beim Herausnehmen des Rohres zeigte sich das Quecksilberoxyd nur wenig verändert.

Der Versuch wurde deshalb bei einer Temperatur von 200—210 fortgesetzt.

Das Quecksilberoxyd hatte sich zum Teil geschwärzt; die überstehende Flüssigkeit war dunkelrot geworden.

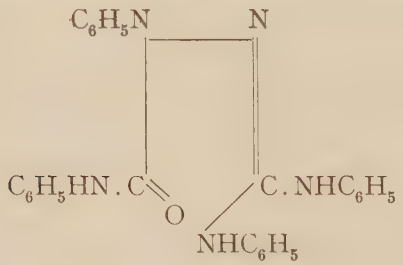
Nach dem Filtrieren wurde die Lösung auf dem Wasserbade etwas eingeengt.

Nach längerem Stehen setzte sich am Boden des Kölbchens eine halbkrystalline schmierige dunkelgefärbte Masse ab, welche nach dem Waschen mit wenig Aether noch eine intensive Schwefelreaktion mit Nitroprussidnatrium gab.

Mit etwas verdünnter Salzsäure erhitzt und filtriert, entstand auf Zusatz von Ammoniak eine gelb-rote Trübung, die sich beim längeren Stehen der Flüssigkeit an der Luft stark rötete.

Die Menge des erhaltenen Produktes war sehr gering; es scheint aber den Reaktionen zufolge ein Gemisch des unveränderten Wessel'schen Körpers mit Triphenylaminoguanidin vorzulegen.

Gleiche Moleküle Phenylcyanat und Triphenylaminoguanidin.



4 gr Guanidin wurden in 100 ccm wasserfreien Benzols am Rückflusskühler gelöst und die berechnete Menge Phenylcyanat unter dem Abzuge der halberkalteten Lösung hinzugefügt.

Die Mischung wurde zur Vollendung der Reaktion unter Rückfluss zehn Minuten gekocht und darauf das Benzol bis auf die Hälfte abdestilliert.

Beim Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einem feinen krystallinen Magma.

Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol resultierten farblose derbe Nadeln vom S.P. 165°,

Das Produkt ist ziemlich leicht löslich in Benzol und Chloroform, etwas schwerer in Alkohol, kaum in Aether.

Die Elementaranalyse ergab Zahlen, welche auf ein einfaches Zusammentreten gleicher Molekeln der beiden Reaktionskörper schliessen lassen.

0,1060 gr Substanz gaben, mit CuO verbrannt, bei 19° und 731 mm Barometerstand, 16,1 mm Stickstoff.

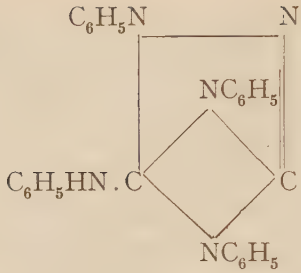
0,1736 gr Substanz gaben, nach Dennstedt verbrannt, 0,4734 gr CO_2 und 0,0884 gr H_2O.

$C_{26}H_{23}ON_5$.

Ber.: 16,63 % N. 74,11 % C. 5,46 % H.

Gef.: 16,78 % N. 74,37 % C. 5,65 % H.

Es wurde versucht, unter Abspaltung von Wasser zu dem Endanilo (1-4) diphenyl-5-anilido-dihydrotriazol



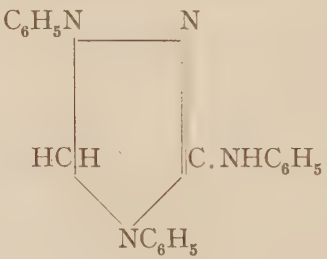
zu gelangen.

2 gr Substanz wurden im Schwefelsäurebad geschmolzen und eine halbe Stunde auf 170—175° erhalten.

Mit wenig Alkohol aufgenommen krystallisierte, namentlich auf Zusatz von etwas Aether, in feinen Nadeln ein farbloser Körper aus, der sich nach dem Absaugen und Trocknen als unverändertes Produkt zu erkennen gab.

Der Versuch wurde bei einer Temperatursteigerung auf 190° wiederholt, jedoch mit gleich negativem Resultate.

Triphenylaminoguanidin und Formaldehyd: (1-4) diphenyl-3-anilido-dihydrotriazol.



Nach kurzen Vorproben, die ein günstiges Resultat versprachen, wurde die Darstellung dieses Kondensationsproduktes unter folgenden Verhältnissen ausgeführt:

5 gr Guanidin wurden mit 40 ccm Alkohol und 7 ccm Formaldehyd, 40 %, so lange am Rückflusskühler gekocht, bis die zunächst entstehende rotgefärbte Lösung vollständig hellgelb geworden war.

Während des Erkaltens erstarrte die Flüssigkeit in kurzer Zeit zu einem Brei filzig zusammenhängender weisser Nadeln, die zur Reinigung noch einmal aus Alkohol umkrystallisiert wurden.

Der Schmelzpunkt des Produktes lag unscharf bei 125°.

Ausbeute: 4,6 gr.

Ein zweiter Versuch aus 5 gr Guanidin, 25 ccm Alkohol und 5 ccm Formaldehydlösung lieferte das gleich günstige Resultat mit fast quantitativer Ausbeute.

Aus Benzol-Gasolin umkrystallisiert, wurde das Präparat in prachtvollen rein weiss glänzenden derberen Nadeln erhalten.

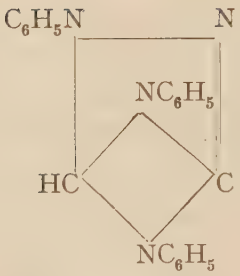
Der Schmelzpunkt lag jetzt konstant bei 128°.

Der Körper ist sehr leicht löslich in kaltem Chloroform, leicht löslich in Aether und Benzol, schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Alkohol. Von verdünnter Schwefelsäure wurde das Produkt beim Erhitzen unter Abspaltung des Aldehyds zerlegt. Alkali schien erst bei längerer Einwirkung eine teilweise Zersetzung einzuleiten.

0,1711 gr Substanz gaben, nach Dennstedt verbrannt, 0,4820 gr CO_2 und 0,0920 gr H_2O.

$C_{20}H_{18}N_4$.

Ber.: 76,43 % C. 5,73 % H.
Gef.: 76,81 % C. 5,97 % H.



Es lag die Vermutung nahe, durch Oxydation des Kondensationsproduktes zu dem Endanilo (1-4) diphenyldihydrotriazol zu gelangen, mithin eine vielleicht allgemein gültige Synthese dieser Triazole zu schaffen.

Nach kurzen Vorversuchen, welche ein positives Ergebnis versprachen, wurde konzentrierte Eisenchloridlösung als das zunächst am günstigsten erscheinende Oxydationsmittel zur Anwendung gebracht.

5 gr Substanz wurden in 50 ccm Alkohol suspendiert und gelinde vorgewärmt.

Darauf wurde unter jedesmaligem Umschütteln so lange tropfenweise Eisenchloridlösung hinzugefügt, bis auf erneuten Zusatz keine Dunkelfärbung mehr eintrat und die Lösung dauernd gelb gefärbt blieb.

Beim Abkühlen der Flüssigkeit schied sich das Hydrochlorat des Endanilo (1-4) diphenyldihydrotriazols gallertartig ab.

Nach dem Verdünnen mit ungefähr 100 ccm Wasser wurde Ammoniak in geringem Ueberschuss unter steter Kühlung hinzugefügt.

Es setzte sich neben der gelben Triazolbase Eisen als $Fe(OH)_2$ ab, welch letzteres sich durch Oxydation bald dunkel färbte.

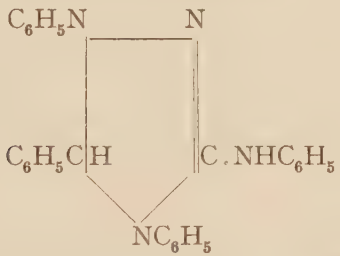
Die Suspension wurde dreimal mit je 50 ccm

Chloroform ausgeschüttelt, das Chloroform über Kaliumcarbonat getrocknet und bis auf ungefähr 25 ccm abdestilliert.

Auf Zusatz von etwas Petroläther krystallisierte beim Erkalten das Triazol reichlich in gelben, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln aus.

Ausbeute: Aus 5 gr (1-4) diphenyl-3-anilodihydrotriazol 4,2 gr Endanilotriazol.

Triphenylaminoguanidin u. Benzaldehyd.: (1-4-5) triphenyl-3-anilidodihydrotriazol.



Nachdem ein Versuch gezeigt hatte, dass in der Kälte eine Einwirkung der beiden Körper aufeinander nicht stattfand, wurden 3 gr Guanidin mit der gleichen Menge Benzaldehyd im Schwefelsäurebad bis auf 160° erhitzt und zehn Minuten auf dieser Temperatur erhalten.

Schon bei 150° fand geringes Aufschäumen und zugleich Wasserabspaltung statt, welch letzteres sich an dem oberen Teile des Reagensrohres kondensierte und mittels Glasstab und Filtrierpapier entfernt werden konnte.

Die etwas abgekühlte grünliche Schmelze wurde mit Alkohol aufgenommen und in ein Kölbchen gegossen.

Sofort erstarrte die Flüssigkeit zu einer grünlich weissen Krystallmasse, welche nunmehr aus einer grösseren Menge heissen Alkohols umkrystallisiert wurde.

Während die überstehende Flüssigkeit sich schwach rötlich färbte, schoss der Körper in prachtvoll ausgebildeten farblosen Nadeln an. S.P. 165°.

Ausbeute: Aus 3 gr Guanidin 2,8 gr Kondensationsprodukt.

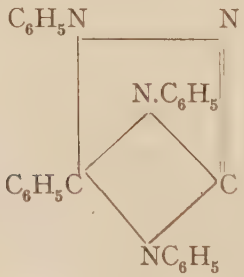
Sehr leicht löslich schon in kaltem Chloroform leicht löslich in Aether und Benzol, ziemlich schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Alkohol. Durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure wurde der Körper unter Abgabe von Benzaldehyd gespalten.

0,1545 gr Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 20,3 ccm Stickstoff bei 21° und 738 mm Barometerstand.

$C_{26}H_{22}N_4$.

Ber.: 14,36 % N. Gef.: 14,51 % N.

Endanilo (1-4-5) triphenyldihydrotriazol aus (1-4-5) triphenyl-3-anilido . dihydrotriazol.



Um die Bildung von Ferrohydroxyd, welche namentlich beim Ausschütteln mit Chloroform durch teilweises Verschmieren der Flüssigkeit lästig wird,

zu vermeiden, wurde ein Versuch mit Wasserstoffsuperoxyd als oxydierendes Agens gemacht.

Der Erfolg war jedoch nicht befriedigend.

Es wurden darum weitere Versuche mit salpetriger Säure in Form des Natriumnitrits unternommen, welche gute Resultate zeitigten.

2 gr (1-4-5) triphenyl-3-anilido-dihydrotriazol wurden in 20 ccm Essigsäure gelöst, mit Wasser verdünnt und nun unter Kühlung tropfenweise stark verdünnte Nitritlösung hinzugefügt, bis die beim Einfallen des Nitrittropfens eintretende Blauviolettfärbung nicht mehr eintrat und die Lösung eine dauernd gelbe Farbe angenommen hatte.

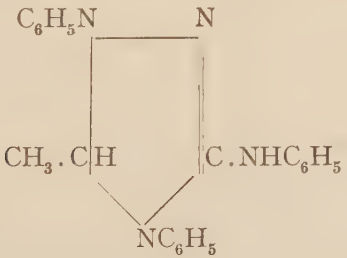
Ein Ueberschuss von Nitritlösung ist zu vermeiden.

Jetzt wurde die Flüssigkeit mit weiteren 100 ccm Wasser verdünnt, und unter Kühlung mit Ammoniak die Base gefällt.

Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol betrug die Ausbeute 1,3.

Triphenylaminoguanidin und Acetaldehyd.
(1-4) diphenyl-5-methyl-3-anilidodihydrotriazol.

Es wurde in analoger Weise die Bildung eines



Kondensationsproduktes erwartet.

3 gr Guanidin wurden mit 30 ccm Alkohol und 3 gr frisch bereiteten Acetaldehyds in der vorher-

gehend beschriebenen Art unter Rückfluss gekocht. Es resultierte eine schwach rötlich gefärbte Krystallmasse, welche aus wenig Alkohol umkrystallisiert, das gesuchte Produkt in glänzenden weissen Blättchen vom S.P. 131° ausfallen liess.

Ausbeute: 2,6 gr.

0,1563 Substanz gr gaben, mit CuO verbrannt, 24,5 ccm Stickstoff bei 24° und 743 mm Barometerstand.

$C_{21}H_{20}N_4$.

Ber.: 17,07% N. Gef.: 17,17% N.

Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht löslich in Benzol und Aether, schwerer in Alkohol.

Durch Oxdation in essigsaurer Lösung mit Hülfe von Natriumnitritlösung wurde das

Endanilo (1-4) diphenyl-5-methyldihydrotriazol

gewonnen.

Das durch Ausfällen mit Ammoniak gewonnene Triazol wurde in verdünnter Essigsäure gelöst und durch nochmaliges Ausfällen und Ammoniak aus siedend heisser Lösung gereinigt.

Die Ausbeute war ebenfalls fast quantitativ.

Gleiche Moleküle Phenylhydrazin und Carbo-phenyl-p.tolyl-imid.

Es wurde die Bildung des unsymmetrischen

$$C_6H_5NH.N = C\begin{matrix}\diagup NHC_6H_5 \\ \diagdown NHC_7H_7\end{matrix}$$

Diphenyl-p.tolyl-aminoguanidins erwartet.

Der zur Darstellung des Imids nötige Phenyl-p.tolylthioharnstoff wurde durch Einwirkung molekularer Mengen p. Toluidin mit Phenylsenföl aus alkoholischer Lösung in weiss glänzenden Blättchen gewonnen [1]).

1) Ber. 13, 137. Ber. 17, 3035.

Der Harnstoff wurde in genau derselben Weise wie bei der Darstellung des Carbodiphenylimids angegeben mit Bleioxyd in Benzollösung entschwefelt und mit der berechneten Menge Phenylhydrazin versetzt.

Das Benzol wurde auf dem Wasserbade bis auf ungefähr den fünften Teil abdestilliert.

Auf Zusatz von einigen Tropfen Gasolin krystallisierte das Guanidin alsbald in zu kugeligen Formen vereinigten Nädelchen vom S.P. 184—185°. Der Körper war ziemlich leicht löslich in heissem Benzol und Chloroform, sehr schwer dagegen in Alkohol, fast unlöslich in Aether.

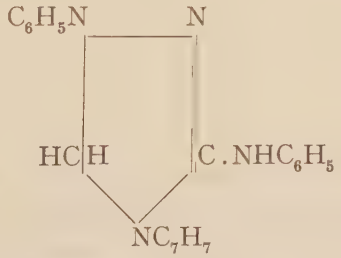
0,1629 gr Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 26,7 ccm Stickstoff bei 26° und 742 mm Barometerstand.

$B_{20}H_{20}N_4$.

Ber.: 17,72 % N. Gef.: 17,74 % N.

Unsymetrisches Diphenyl-p.tolylaminoguanidin und Formaldehyd

vereinigten sich unter Wasseraustritt zum 1-phenyl-3-anilido-4-p.tolyldihydrotriazol.



5 gr Diphenyl-p.tolylaminoguanidin wurden in 40 ccm Alkohol suspendiert und nach Hinzufügen von 5 ccm Formaldehydlösung so lange am Rück-

flusskühler gekocht, bis die zuerst rote Farbe der Lösung fast verschwunden war.

Beim Abkühlen schoss in sternförmig zusammenhängenden Nadeln das Produkt an, das nach dem Umkristallisieren aus wenig Alkohol in gut ausgebildeten farblosen Nädelchen vom S.P. 143° erhalten wurde. Aus Benzol-Gasolin wurde der Körper vom S.P. 148° erhalten.

Ausbeute 4 gr.

Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, leicht löslich in Alkohol und Aether.

0,1310 gr Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 20,4 ccm Stickstoff bei 19° und 734 mm Barometerstand.

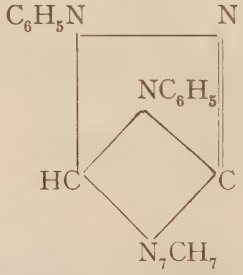
$C_{21}H_{20}N_4$.

Ber.: 17,07% N. Gef.: 17,27% N.

Durch Oxydation dieses Kondensationsproduktes gedachte ich

das Endanilo-1-phenyl-4-p.tolyldihydrotriazol

zu erhalten.



Der Prozess wurde in der schon erwähnten Weise in essigsaurer Lösung mit Natriumnitrat eingeleitet.

Zu beachten war eine stetige Kühlung des Gefässes, sowie das Vermeiden eines Ueberschusses an Nitritlösung. Die auf Ammoniakzusatz ausfallende gelbe Base wurde in bekannter Art aus Chloroform-

Petroläther umkrystallisiert und daraus in schönen dunkelgelben Nadeln gewonnen.

Der Schmelzpunkt liegt bei 210°.

Ausbeute: Aus 3 gr Ausgangsprodukt 2,2 gr Base.

Ziemlich leicht löslich in Chloroform, schwer löslich in Alkohol und Benzol, kaum löslich in Aether.

0,1296 gr Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 20,0 ccm Stickstoff bei 19° und 737 mm Barometerstand.

$C_{21}H_{18}N_4$.

Ber.: 17,17 % N. Gef.: 17,19 % N.

Das schwer lösliche Nitrat der Base entstand noch beim Versetzen einer im Verhältnis 1 : 1500 verdünnter Salpetersäure mit einigen Tropfen der essigsauren Triazollösung.

Gleiche Moleküle Carbodiphenylimid und p.-Tolylhydrazin.

Es wurde die Bildung des symmetrischen Diphenil-p.tolyl-aminoguanidins erwartet.

$$C_7H_7NH.N = C\begin{matrix}\diagup NHC_6H_5 \\ \diagdown NHC_6H_5\end{matrix}$$

Zu der aus 10 gr Sulfocarbanilid bereiteten filtrierten Lösung des Carbodiphenylimids wurde die berechnete Menge p. Tolylhydrazin hinzugesetzt und die Benzollösung auf dem Wasserbade bis auf ungefähr 40 ccm abdestilliert.

Nach Zusatz von Gasolin krystallisierte der Körper in schwach rötlich gefärbten Nadeln vom S.P. 152 aus.

Nach dem vorsichtigen Waschen mit etwas Aether wurde das Produkt fast farblos erhalten.

In heissem Benzol ziemlich leicht, in Chloroform

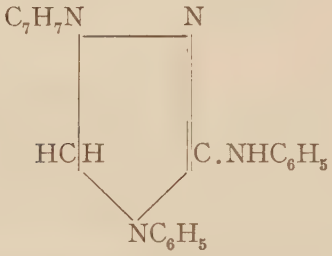
schwerer, in Alkohol sehr schwer, in Aether fast gar nicht löslich.

0,1564 gr Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 25,7 ccm Stickstoff bei 28° und 743 mm Barometerstand.

$C_{20}H_{20}N_4$.

Ber.: 17,72% N. Gef.: 17,61% N.

1-p.tolyl-3-anilido-4-phenyldihydrotriazol.



3 gr symmetrisches Diphenyl-p.tolyl-aminoguandin wurden in 30 ccm Alkohol suspendiert und unter Zugabe von 3 ccm Formaldehydlösung so lange unter Rückfluss gekocht, bis die Lösung fast farblos geworden war.

Beim Abkühlen der Flüssigkeit krystallisierte der Körper in prachtvollen seideglänzenden Blättchen vom S.P. 123°.

Ausbeute: 2,4 gr.

Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, leicht löslich in Aether und heissem Alkohol.

0,1540 gr Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 24,6 ccm Stickstoff bei 27° und 741 mm Barometerstand.

$C_{21}H_{20}N_4$.

Ber.: 17,07% N. Gef.: 17,17% N.

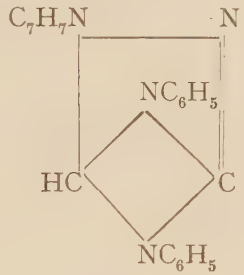
Ganz analog dem schon vorher Gesagten wurde

das Kondensationsprodukt in essigsaurer Lösung mit Hülfe von Natriumnitrit zu dem

Endanilo-1-p-tolyl-4-phenyldihydrotriazol

oxydiert.

Auf Zusatz von Ammoniak im Ueberschuss fiel das Produkt in gelben Flocken aus.



Nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform-Petroläther wurde der Körper in schönen hellgelben, glänzenden verfilzten Nädelchen erhalten.

Ausbeute: Aus 2 gr Guanidin 1,3 gr Triazol.

Der Schmelzpunkt lag bei 222° unter leichtem Aufschäumen.

Ziemlich leicht löslich in Chloroform und warmen Alkohol, kaum löslich in Aether.

0,1246 gr Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 19,2 ccm Stickstoff bei 18° und 736 mm Barometerstand.

$C_{21}H_{18}N_4$.

Ber: 17,17 % N. Gef.: 17,22 % N.

Entoluido-1-phenyl-4-p.tolyldihydrotriazol.

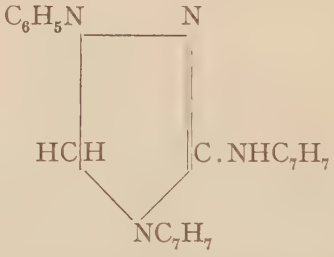
Der zur Darstellung des Carbodi-p.tolylimids gebrauchte Ditolylthioharnstoff wurde ganz analog der Bereitung des Thiocarbanilids durch einstündiges schwaches Kochen eines Gemenges von 50 gr Schwe-

felkohlenstoff. 50 gr p. Toluidin und 10 gr Schwefel am Rückflusskühler gewonnen.

Die Entschwefelung, sowie die Kondensation mit Phenylhydrazin wurden genau der Darstellungsweise des Triphenylaminoguanidins entsprechend ausgeführt.

Das resultierende Di-p.tolylaniloguanidin[1]) wurde nun in bekannter Weise mit Formaldehyd in alkoholischer Lösung gekocht.

Beim Erkalten erstarrte die ganze Flüssigkeit zu einem Brei langer weisser verfilzter Nadeln des



1-Phenyl-3-toluido-4-p.tolyldihydrotriazol's.

Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 132°.

Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, leicht löslich in heissem Alkohol.

0,1869 gr Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 27,5 ccm Stickstoff bei 18° und 739 mm Barometerstand.

$C_{22}H_{22}N_4$.

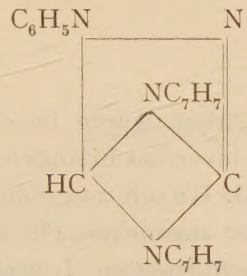
Ber.: 16,37 % N. Gef.: 16,51 % N.

---

1) 21, 2274.

Die Oxydation dieses Körpers zum

Entoluido-1-phenyl-4-p.tolyldihydrotriazol



erfolgte leicht und glatt nach der Nitrit-Methode.

Die auf Zusatz von Ammoniak ausfallende gelbe Base wurde nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform-Petroläther in prachtvoll glänzenden gelben Nadeln vom S.P. 170° erhalten.

Der Körper ist sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Aceton und Benzol, schwer in Alkohol.

0,212 gr Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 31,2 ccm Stickstoff bei 20° und 746 mm Barometerstand.

$C_{22}H_{20}N_4$.

Ber.: 16,47 % N. Gef.: 16,52 % N.

Beim Hinzufügen einiger Tropfen einer essigsauren Lösung der Base zu einer 1 : 10000 verdünnten Salpetersäure trat nach zweistündigem Stehen noch geringe Krystallausscheidung ein.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der kgl. Universität Erlangen auf Veranlassung des Herrn Prof. M. Busch ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern, insbesondere Herrn Prof. Dr. Max Busch für die liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit, sowie für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen meinen ergebensten Dank zum Ausdruck zu bringen.

Lebenslauf.

Am 30. August 1877 in Bremerhafen als Sohn des Kaufmanns Carl Mehrtens und dessen Ehegattin Kunigunde, geb. Wilkens, geboren, besuchte ich das dortige Realgymnasium, welches ich nach erlangter Reife für Obersekunda im März 1893 verliess.

Ich widmete mich dann dem Apothekerberufe. Nach der in den Städten Braunschweig, Hameln, Dresden, Lehe und Hannover zurückgelegten vorgeschriebenen sechsjährigen Lehr- und Konditionszeit bezog ich in Ausübung meines Studiums am 25. April 1900 die kgl. Bayr. Ludwig-Maximilian-Universität München. Vom Sommer-Semester 1901 an studierte ich zwecks weiterer Ausbildung an der kgl. bayr. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen, woselbst ich auch im Mai des Jahres 1902 die pharmazeutische Staatsprüfung bestand.